

<報文>NOF-HF 系共沸混合物で 52 ° 物質と名付けた 溶液の蒸気圧測定

著者	大川 淳
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	49
号	1/2
ページ	28-32
発行年	1994-03-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/33873

NOF-HF 系共沸混合物で52°物質と名付けた 溶液の蒸気圧測定

大 川 淳*

On the Vapor Pressure of Nonaqueous NOF-HF Azeotrope Boiling Point at 52°C.

By Atsushi OHKAWA

Vapor pressure of 52° material measured with direct method at room temperature to over the its boiling point. Relation of heating temperature and vapor pressure could be formularized as follow.

$$\log P(\text{mmHg}) = -1928 / T + 8.82 \quad T: \text{temperature K}$$

In the temperature range, 25~52°C, chemical composition of azeotrope gas could be shown $\text{NOF} \cdot 6\text{HF} \cdot 1.87\text{HNO}_3$. (Received October 1, 1993)

Keywords: NOF-HF, azeotrope, nitrofluore, vapor pressure

1. 緒 言

著者らは NOF-HF 系共沸混合物を蒸留して得られるいくつかの NOF-HF 系非水溶液および未蒸留溶液を利用してウランの錯弗化物の研究, イルメナイト鉱を原料としたチタン製錬の研究および緑柱石を原料としたベリリウムの製錬法の研究を行ってきた^{1,2)}.

これら一連の研究の基礎的な問題点のひとつとして溶液の物理化学的性質がある. NOF-HF 系共沸混合物を蒸留して得ることが出来る 3 種類の沸点の異なる溶液については溶液の物理化学的性質の研究が必要であり, 応用研究においては溶液の化学的性質が金属回収の経済性に影響する場合がある.

製錬の際に使用する溶液に望まれる一般的性質としては, 鉱物中の目的とする有価金属にのみ反応すること, 常温に近い温度で化学反応が進行すること, 使用した溶液が容易に回収できその回収率の高いこと, 蒸気圧の低いことなどがあげられる. 更に溶液による設備の腐食を防ぐ処理が簡単なことも必要である.

本報は NO_2 -HF 混合溶液を蒸留して得られる溶液の中で最も化学的反応性が高いと言われる 52°物質の蒸気圧を測定したのでその結果を報告する.

2. 試料の作製

無水の弗化水素に無水の二酸化窒素を所定量添加した混合溶液を蒸留すると, 52°, 68°, 94°C にそれぞれ沸点がある 3 種類の非水溶液が得られる.

Fig. 1 に無水の弗化水素に対する無水の二酸化窒素の溶解度を示した. これから分かるように NO_2 は HF 中に 44mol% まで溶解される. 更に 20mol% NO_2 近辺が最も蒸気圧が低いことは Fig. 2 の HF- NO_2 系蒸気圧測定値の示す通りである³⁾.

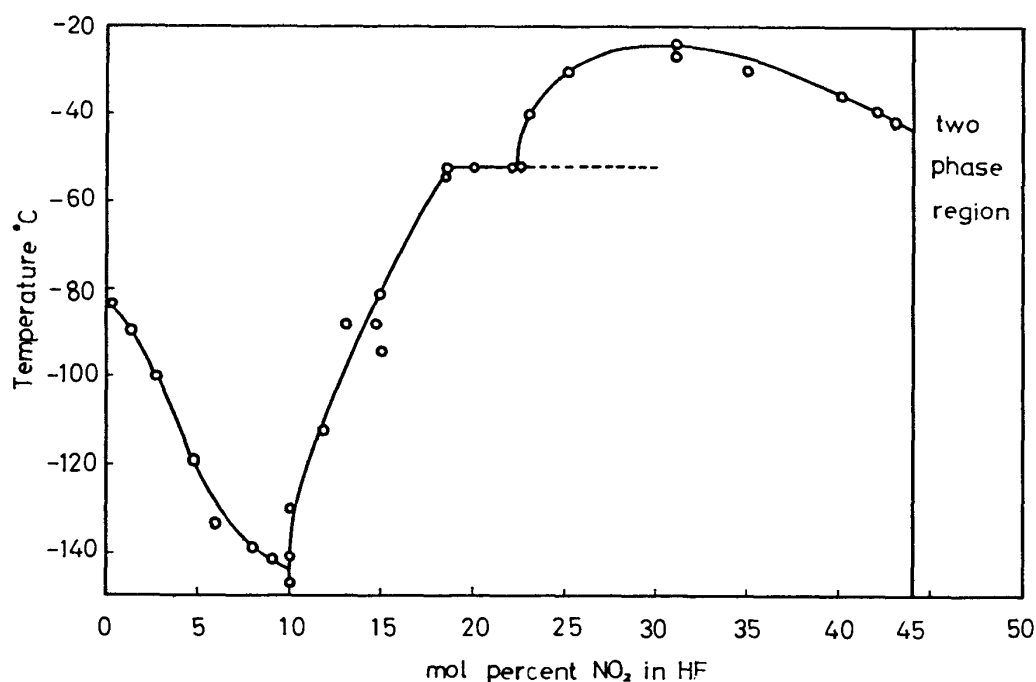
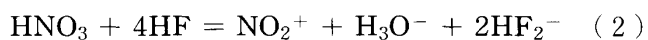


Fig. 1 Solubility diagram of the NO_2 -HF system.

HF 中における NO_2 の挙動は NO_2 の希薄溶液の電気伝導度が $520\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ と比較的高い値を示すことからイオン化していると推察することができる⁴⁾。更に赤外線吸収スペクトルを測定した結果、 HNO_3 、 NO_2^+ および H_3O^+ が認められたので、溶液中のイオン化は次の様に考えることが出来る。



NO_2 -HF 混合溶液の蒸気の赤外線吸収スペクトルには 1600cm^{-1} にピークが認められるので $\text{NOF} \cdot \text{HF}$ 付加化合物が生成していることが推測される。

この NO_2 と HF の混合物を蒸留する第1段階として 52°C に沸点があると思われる液体が得られる。更に温度を上昇させると第2段階として 68°C に沸点があると推定できる液体が得られる。更に蒸留温度を上昇させると見かけの沸点が 94°C である液体を得ることができた。これらの名称を見かけの沸点からそれぞれ 52° 、 68° および 94° 物質とした。溶液の蒸留の過程を Fig. 3 に示す。

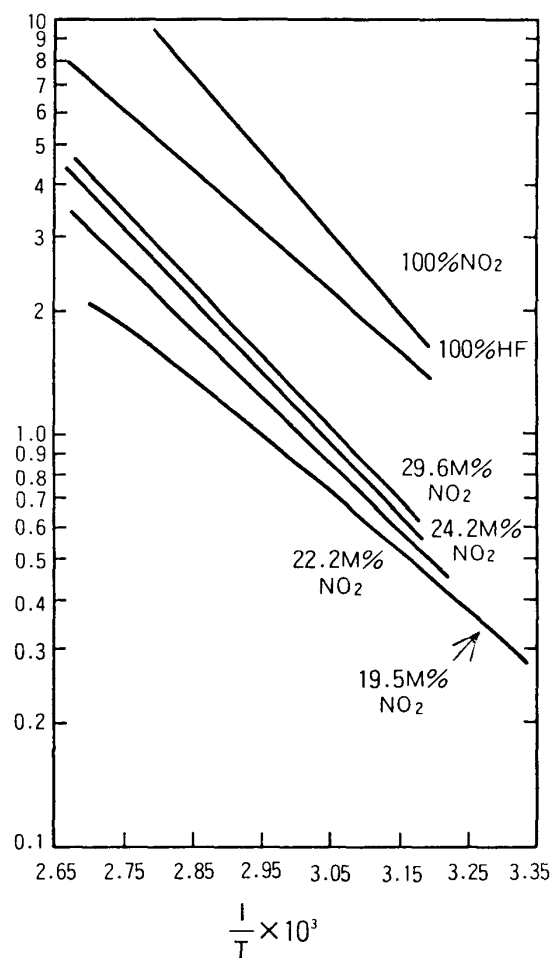


Fig. 2 Vapor pressure of the NO_2 -HF system.

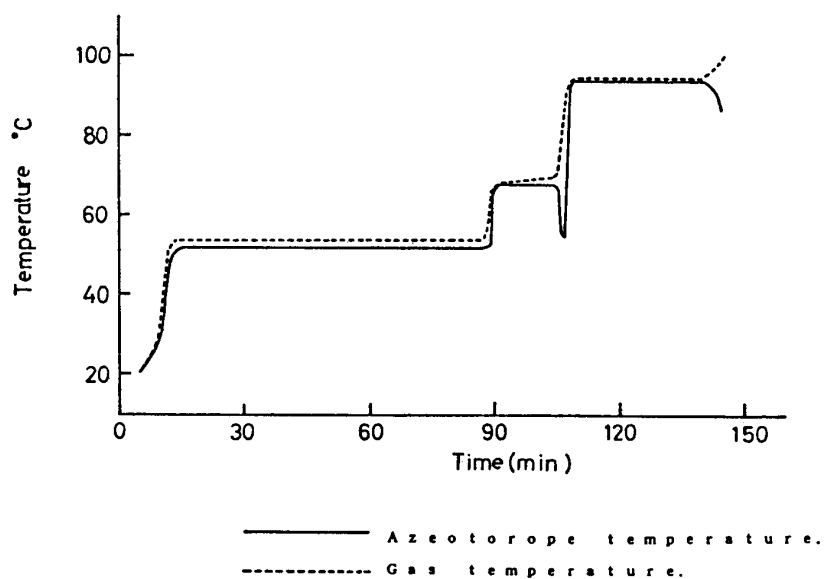


Fig. 3 Distillation curve of NO₂-HF azeotrope.

本報は52°物質を実験の対象とし、原液から得た溶液を繰り返し蒸留して精製し、無色透明の液体にして実験に使用した。

試料の合成に使用した無水の HF および NO₂ はいずれも Mathson Co 製であり、赤外線吸収スペクトルにより純度を検討した結果99.98%以上の高純度であった。

蒸留に使用した器具は腐食を避けるためにモネル合金, Kel-F 樹脂, テフロンおよびモネル合金を NOF・HF 非水溶液で安定化処理を施したものを使用した。モネル合金の安定化処理については数多くの詳細な報告はないが、処理を施した後は試料溶液に溶解しないことを確認した⁵⁾。

3. 実験および結果

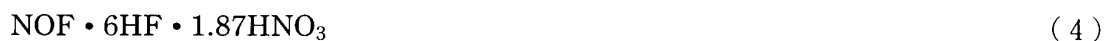
蒸気圧測定は直接法で行った。装置の概略を Fig. 4 に示す。装置の大部分は恒温槽に入れ、試料の温度より恒温槽の温度を高く保つことで装置内部に試料の蒸気が凝結することを防止した。

蒸気圧の測定結果を Fig. 5 に示す。縦軸に蒸気圧 mmHg の対数, 横軸に温度の逆数を示した。此の結果から温度と蒸気圧の関係は直線で示され, 1 気圧における沸点は51.5℃であった。この関係は次の式で示すことができる。

$$\log P \text{ (mmHg)} = -1928 / T + 8.82 \quad (3)$$

更に52°物質と気液平衡を保っている52°物質の蒸気を採取し、赤外線吸収スペクトルを検討した結果, 3961cm⁻¹ の HF, 1830cm⁻¹ の NOF, 3745cm⁻¹, 2360cm⁻¹, 667cm⁻¹ の HNO₃ の 3 成分を確認し、実験温度範囲内において気相の化学成分に変化の無いことを確かめた。

また52°物質の気相試料を冷却して液体化し、弗素と窒素の化学分析を行って実験温度範囲内での気相の化学組成を検討した。その結果、気相の化学組成は実験温度範囲内において一定であり、赤外線吸収スペクトルの結果と考え合わせると下記のような化学組成が妥当である。



次に蒸気圧測定の実験温度範囲内の気液平衡状態にある気相の密度と圧力との関係を Fig. 6 に示した。

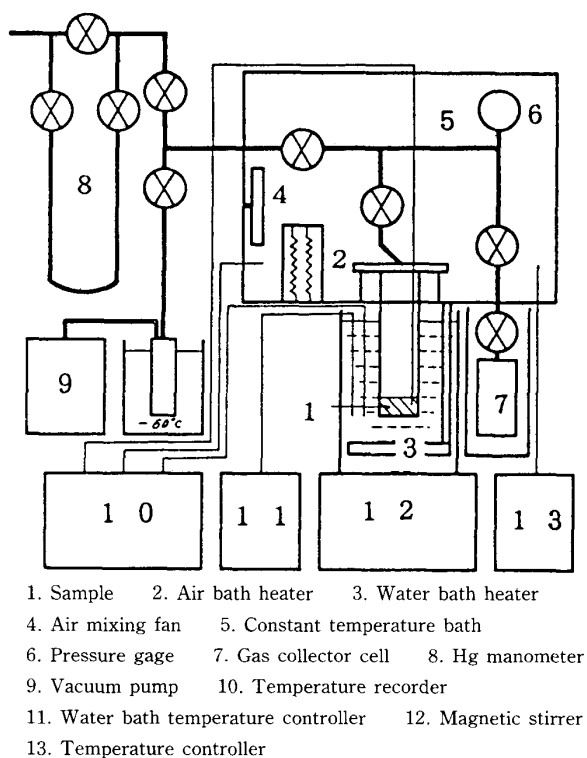


Fig. 4 Experimental apparatus of vapor pressure measurement.

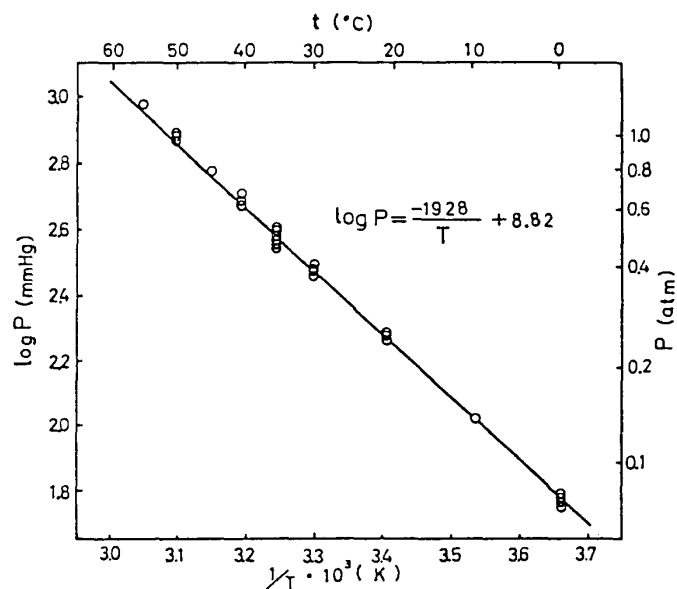


Fig. 5 Result for vapor pressure measurement.

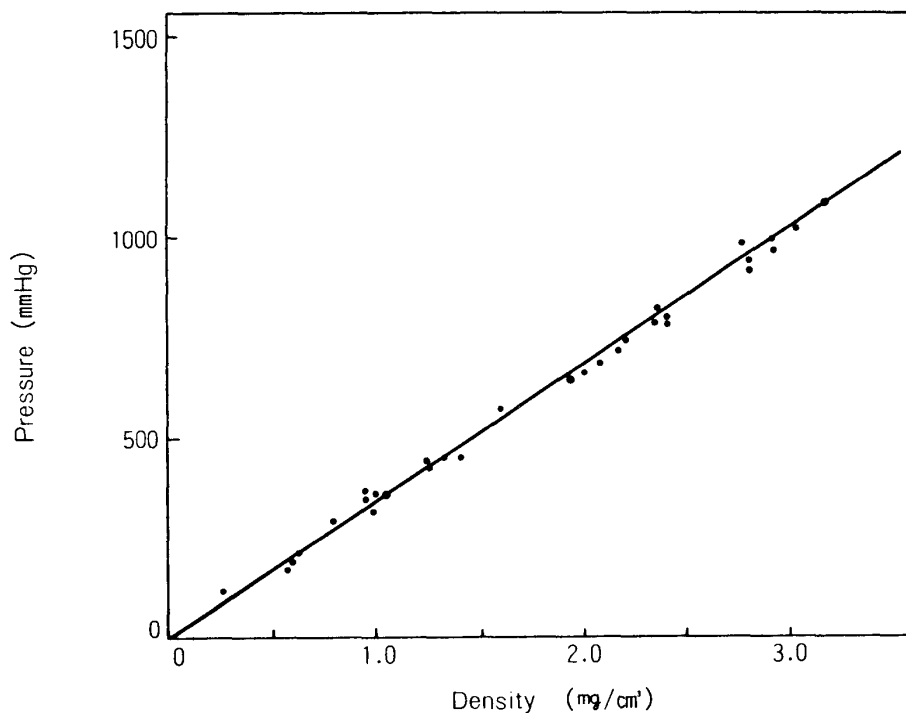


Fig. 6 The relation between gas density and vapor pressure.

これらの結果からも蒸気圧および赤外線吸収スペクトルの測定結果と同様に 0～50℃までの実験範囲において蒸気圧と気相の密度の関係は直線で示すことが出来る。これらの測定結果から飽和蒸気の密度は55℃において $3.152\text{mg}/\text{cm}^3$ であった。

赤外線吸収スペクトルの測定によれば実験温度範囲において NOF, HF および HNO_3 の3成分が認められる。これらの成分が気相において蒸気圧および温度とどのような関連をしているかについては、実験的に明確にすることが出来なかった。

4. 結 論

見かけの沸点が52℃である非水溶液の蒸気圧を測定した。その結果を(7)式に示した。

$$\log P(\text{mmHg}) = -1928/T + 8.82 \quad (7)$$

$T : \text{K}$

試料が気液平衡を保っている状態の蒸気相を冷却して得た溶液の赤外線吸収スペクトルの測定と化学分析の結果から溶液の化学組成が次の組成であることが分かった。



更に気相における各々の成分の温度および蒸気圧の変動に伴う変化は、実験によって明確にすることが出来なかった。

謝 辞

本実験を遂行するにあたり、御指導頂いた木越旭一博士と実験に御協力頂いた近江光雄技官に深く感謝致します。また赤外線吸収スペクトルの測定に御指導頂いた故山崎太郎教授、故南條道夫教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 木越旭一, 岡田広吉, 大川 淳, 中村由子: Nitrofluor 法によるイルメナイト鉱のチタンの回収に関する研究, 日鉱誌, **85** 976 (1968) p.12
- 2) 木越旭一, 岡田広吉, 大川 淳, 近江光雄: Nitrofluor 法による緑柱石のベリリウムの回収に関する研究, 日鉱誌, **86** 990 (1970) p.9
- 3) Strickland, G. F.L.Horn and R.Johnson: Preprint(5), 54th annual meeting, Am. Inst. Chem. Eng., Dec. (1961)
- 4) 木越旭一; 私信
- 5) A. Kigoshi and G Strickland BNL-50007 (T-431) U.S.AEC. Aug. (1966)